

P1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-509208

第7部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)10月13日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 1 M 2/16	G	9351-4K	
B 0 1 J 47/12	G	8017-4G	
D 0 4 H 1/54	C	7199-3B	
D 0 6 M 14/28		7199-3B	
		7199-3B	
			D 0 6 M 14/ 28
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平5-502106	(71)出願人	サイマツ リミテッド
(86) (22)出願日	平成4年(1992)7月9日		イギリス国 エスエヌ2 6イーゼット
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)1月8日		ウィルトシア スウィンドン ブランブル
(86)国際出願番号	P C T / G B 9 2 / 0 1 2 4 5		ロード テクノ トレーディング エス
(87)国際公開番号	W O 9 3 / 0 1 6 2 2		ティト 番地なし
(87)国際公開日	平成5年(1993)1月21日	(72)発明者	シングルトン、レイモンド ウィリアム
(31)優先権主張番号	9 1 1 4 7 9 7 . 5		イギリス国 ジーエル7 5キューダブリ
(32)優先日	1991年7月9日		ユー グローセスターシア シレンセスタ
(33)優先権主張国	イギリス (G B)		ー ダウン アンブニー ザ ヌック 番
(31)優先権主張番号	9 2 0 8 9 0 6 . 9		地なし
(32)優先日	1992年4月24日	(74)代理人	弁理士 恩田 博宜
(33)優先権主張国	イギリス (G B)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 高分子シート

(57)【要約】

電解装置中において隔離板として特に好適に使用される高分子シートは、酸又は塩基と反応して直接的又は間接的に塩を形成することのできるアクリル酸や他のビニルモノマーと、外層表面がポリレフィン、特にポリプロピレンよりなる不織布シートの繊維とのグラフト共重合により形成される。ポリレフィンは、重合反応の結果として架橋される。その重合反応は好ましくはシートを紫外線に照射することにより開始され、その後、ビニルモノマーの適当な溶液に含浸される。

## 請求の範囲

1. 繊維表面と、酸又は塩基と反応して塩を直接的又は間接的に形成しうるビニルモノマーとの間でグラフト重合反応により、自身に結合した基を有し、表面が架橋したポリオレフィン繊維でできた布帛を備えてなる高分子シートであって、

当該シートのイオン交換能力 ( $\text{IEC} \text{ meq. g}^{-1}$ ) 及び繊維の架橋した架けのゲル分率 ( $G \%$ ) は、下記式を満足することを特徴とする高分子シート

$$\text{IEC} \geq 0.002G + 0.05$$

2. 前記繊維表面の素材は、ポリプロピレンである請求項1に記載されたシート

3. 前記繊維の素材は、いくらかの繊維の少なくとも大きさを通じては均質である請求項1又は2に記載されたシート。

4. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエステルを含む請求項1～3のいずれかに記載されたシート。

5. 前記繊維の太さは、 $30 \mu\text{m}$  よりも小さく、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  よりも小さい請求項1～4のいずれかに記載されたシート。

6. アノード、カソード、多量の電解液及び請求項1～5のいずれかに記載されたシートにより構成された電極隔壁板を備えた電解装置。

7. 前記カソードは、水酸化ニッケル(II)を含む、前記アノードは、カドミウム又は金属水素化合物電極を含む請求項6に記載された装置。

## 明 細 書

## 高分子シート

本発明は、高分子シート及び高分子シートの製造方法に関する。そのシートは、水溶性の溶媒に対し吸水性を有し、しかも、例えば電解装置中の電極隔壁板のように、イオン伝導が要求される分野において好適に用いられる。

電解バッテリーのような電解装置中において使用される隔壁板は、電極表面における電解反応に関するイオン種のマイグレーションの許容が要求される。一方、いくらかのケースにおいて、ガスは、装置の電極間の電極素材のマイグレーション(移動)のバリア性を示す。隔壁板は、イオン交換機構によってイオン移動が起こるある特定の分野においては本質的に無孔たりうる。また、ある特定の分野においては、電極隔壁板は、多孔性であり、そのため、隔壁板の孔に含浸された電解液中でイオンの移動が起こりうる。

電極隔壁板は、物理的な腐蝕に対して充分に耐久性があるべきである。そのことは、隔壁板の設けられた装置が振動や落下に供された場合のように、物理的ショックにさらされた場合を含んでいる。隔壁板は、時として、自身をガスが通過することを許容することが要求される。また、隔壁板の材質は、電解反応か、あるいはそのような反応の製造物のように、装置中において出くわす物質に対して化学的に安定であるべきである。

装置の電解性能を、所定の期間を超えてはば一定に保持させるためには、装置の隔壁板を通過してイオンが移動する能力をほぼ一定に保持させることが望ましい。多孔性の隔壁板の場合においては、隔壁板の材質が装置の電解液による吸水性を有するものであるべきである。隔壁板の材質の電解液による吸水性は、経時的にはば一定に保持されるべきである。

特定のポリレフィンが、電極隔壁板の製造において採用を好適なものとなしめる所定の物理的特性を有するということは明らかであろう。しかし、そのような材質においては、本質的に水溶性電解液によって吸水性を有していないという問題が生じる。それゆえ、そのような電解液は、そのような材質でできている電

8. 前記装置は、鉛-酸電池である請求項6に記載された装置。

9. 下記(a)、(b)の工程を含む高分子シートの製造方法。

(a) 表面がポリオレフィンでできた繊維から構成された不織布を、酸又は塩基と反応して、直接的又は間接的に塩を形成することのできるビニルモノマーの溶液に含浸させる工程。但し、当該溶液は、布帛を原料にさす次の工程において、ほとんど蒸発しないものである。

(b) 布帛を酸系にさらすことでモノマー及び繊維の材質が共重合する原因となるのが制限されている間に、含浸された布帛を紫外線照射にさらす工程。

10. 前記溶液は水を含む請求項9に記載された方法。

11. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエステルを含む請求項9又は10に記載された方法。

12. 前記含浸溶液は、前記モノマーの単一重合を抑制する成分を含有している請求項9～11のいずれかに記載された方法。

隔壁板の孔を透過するのは不可能であり、その結果、溶液において、孔を通過してイオンが移動するのは不可能である。この問題は、時として、ポリオレフィン素材を、水溶性の電解液がその素材に含浸することを許容する界面活性剤で処理することにより克服される。しかしながら、そのような界面活性剤は、例えば充電及び放電サイクルの間に電解液が装置からなくなったときに、ポリオレフィン素材の表面から除去される。そして、その界面活性剤は、電解液が補充されたときに、その素材には残らない。

この問題は、例えば電極隔壁板として使用される高分子シートを形成するために採用されたポリオレフィン素材の表面特性を修正することにより対応されてきた。その修正とは、素材の表面に、共重合の後に、ポリオレフィン基材の上に親水性、あるいは場合によってはイオン交換特性を示す単体物質をグラフト共重合させることによる。この技術は、多孔性の基材がポリエチレンにより形成された場合に実施可能であることがわかっている。そのことは、この種のグラフト共重合に適していることがわかっている。しかしながら、そのような反応がポリエチレン以外のポリオレフィン素材に企てられた場合には、グラフト反応速度が著しく低減することがわかっている。

日本特開昭57-141862号公報(ユアサバッテリー株式会社)においては、不織布上にグラフト共重合されたビニルモノマーを含むバッテリー用の隔壁板が開示されている。その繊維は、自身の表面にポリエチレン樹脂でコーティングされたポリプロピレン樹脂を含んでいる。そのような繊維は、共押出により形成される。この種の複合繊維の採用によって、ポリプロピレンで形成された隔壁板と同程度の物理特性を有する隔壁板の形成が許容される。しかしながら、開示された隔壁板は、共押出されたポリエチレン-ポリプロピレン繊維の製造が複雑で、かつ比較的高価であるという重大な欠点を有している。

一方で、本発明は、繊維表面と、酸又は塩基と反応して塩を直接的又は間接的に形成可能なビニルモノマー間でのグラフト重合反応に起因した結合基を有する、表面が架橋されたポリオレフィンで構成された繊維でできた布帛を含有する高分

子シートを提供する。そのシートのイオン交換能力 ( $\text{IEC meq. g}^{-1}$ ) 及び繊維の繊維物質のゲル分率 ( $\text{G\%}$ ) は、下記式を満足する。

$$\text{IEC} \geq 0.002\text{G} + 0.005$$

上述の特性を有する高分子シートは、電極隔離板としての使用を好適にせしめる特性の結合を備える。吸水可能なシートに要求されるイオン交換能力により、その内部に含まれる電解液を通じて十分なイオン伝導が可能となる。さらに、その隔壁板は、例えば電解装置の組立工程中の使用前後及び使用中の脱脱に耐えうるだけのクリープ抵抗値、剛性、浸食抵抗及び切断抵抗を有する。その膜の物理特性は、例えば使用中における樹状結晶の形態において、例えば隔壁板のごとく電解装置中において、素材の部分のマイグレーションを回避するシートの能力を高めることができる。

本発明における高分子シートにおいて存在するイオン交換能力及び物理特性の結合は、下記においてより詳しく説明されている条件下で紫外線放射を用いた照射を含む製造工程に起因することが見出された。特性の結合は、シート自身の点で及びそれらが製造される方法の点で十分な有益性を有する高分子シートに関連している。高分子シートのイオン交換能力は、下記に述べられる試験ルーチンに従って  $\text{meq. g}^{-1}$  の単位で測定された。ゲル分率は  $\text{ASTM D 2785-84}$  に従って測定された。望ましくは、ゲル分率は少なくとも約5%以上である。より望ましくは、少なくとも約10%以上であり、特に少なくとも約15%以上であることである。

また、好ましくは、前記布帛は、不織布である。

前記繊維の少なくともいくつかの表面の素材は、望ましくは例えば少なくとも約40重量%以上の、より望ましくは少なくとも約80重量%以上の、さらに望ましくは少なくとも約80重量%以上のポリプロピレンを含んでいる。シートは、上述の機能を有するポリプロピレンを含む表面を有する繊維から構成されることがわかった。そして、それは、素早く、かつ効率的な工程によって製造される。

ましいことである。また、例えば1つの材質が除去される2つの材質の混合物により構成されよう多孔隙性の高分子シートでできた膜の特性とは大きく異なっている。さらに、本発明のシートは、2つの共押出素材よりなる繊維の不織布により形成されたシートよりも、より簡便に、かつ安価に形成することができる。さらなる大きな利点は、本発明のシートは、共押出により形成された1つ以上の素材により形成された繊維よりも、その太さにおいて、細い繊維により形成されうることである。というのも、1つ以上の素材が含まれた場合、別の押出工程によってかわるという制約がないからである。その結果、本発明のシートはポリプロピレン繊維を使用することにより生じる利点の他にシートの構造において孔径が小さいという利点を有する。そのことにより、溶液から固体素材を溶化する能力が随分高められ、その結果、シートを通してその素材が移動するものが回避される。孔径が小さいということは、結果的に高い毛細管力により、例えば、電解装置中の隔壁板としてシートが使用されたときに、電解液が孔内に保持されうることとを確実にするというさらなる利点を有する。さもなくば電解液の漏洩が起ってしまう。

好ましくは、不織布が構成されている繊維の太さは、約30  $\mu\text{m}$  よりも小さく、より好ましくは、約10  $\mu\text{m}$  よりも小さいことである。

コウターポロノータを用いて測定された前記隔壁板の孔径は、好ましくは約80  $\mu\text{m}$  よりも小さく、より好ましくは、約45  $\mu\text{m}$  よりも小さいことである。例えば約30  $\mu\text{m}$  よりも小さいことである。そのように孔径が小さいということは、上述したような小径の繊維を使用することにより達成できる。孔径が小さい隔壁板を使用することは、電解装置中において使用された場合に、例えば樹状結晶のような電極材質の浸透を回避する隔壁板の能力が高められるという利点を有する。

2.0 kg の重りを2.0  $\text{cm}^2$  のシートのサンプルに2.0  $\text{mm. s}^{-1}$  の速度で落下させる工程を含む  $\text{DIN 53105}$  の試験方法により測定されたシートの際さは、好ましくは、約100  $\mu\text{m}$  以上であり、より好ましくは約150  $\mu\text{m}$

好ましくは、不織布が構成されている繊維の少なくともいくつかの表面の素材は、例えば少なくとも約40重量%以上の、より望ましくは少なくとも約80重量%以上の、さらに望ましくは少なくとも約80重量%以上の素材であって、繊維の太さを通じてほぼ均質である。ほとんど全ての繊維の素材に関する多くの応用について、繊維の太さを通じてほぼ均質であることが望ましい。そのため、これらの繊維はポリプロピレン又は他の好適な素材のみ（必要ならば適当な添加剤を伴う）により構成されている。

本発明のシートは、例えば1つ以上のポリオレフィン、あるいは1つのポリオレフィンであって繊維の異なる層で異なる物理特性を有するもの等の、1つ以上の素材から構成される繊維でできた不織布により製造されることが予定されている。例えば布帛は、ポリプロピレンの芯層を有し、ポリエチレンの鞘層を有する共押出された複合繊維や、あるいは並列に位置する複合繊維のように、2種類の高分子からなる少なくともいくつかの繊維で構成することができる。複合繊維は、第2の素材による芯層の挿入に対する第1の素材の部分の焼結によって形成することができる。例えば、ポリエチレンの部分はポリプロピレンの芯層に対し焼結されうる。布帛は、加工あるいは添加剤が原因で異なる物理特性を有する素材を含む繊維によっても構成されうる。例えば繊維としては、異なる分子量や、異なる分子構造（例えばタクティシティの差により生じるもの）を有する高分子を含むものが使用されうる。

複合繊維は、不織布の全体の容積のほとんどを占めるかもしれない。あるいは、その比率は例えば約0.0重量%以下、あるいは約4.0重量%以下、あるいは例えば約3.0重量%以下しかないかもしれない。複合繊維の比率が少ない場合は、例えばポリエチレンの鞘層や、低分子量の鞘層の場合には、布帛の繊維を相互に結合しうる。

ポリプロピレンのみからなる繊維により高分子シートが構成された場合、その物理特性は、ポリプロピレン繊維でできた不織布のそれと等しいという利点がある。その特性は、ポリプロピレン繊維でできた布帛のそれに比べて一般的には好

以上である。また、その厚さは、好ましくは約800  $\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは約450  $\mu\text{m}$  以下である。シートが製造される方法は、上述した範囲内の膜に厚さを減らすべく布帛をカレンダーがけする工程を含んでいる。その減量は、少なくとも約5%であり、好ましくは少なくとも約15%であり、より好ましくは少なくとも約15%である。また、減量は約90%以下であり、好ましくは約45%以下であり、より好ましくは約40%以下である。カレンダーがけ工程は、布帛の素材がグラフト重合溶液と反応する前又は後に行われる。グラフト重合反応の前に布帛をカレンダーがけした場合、反応速度の増大をひき起こすことがわかった。

繊維の表面のポリプロピレンとグラフト重合するビニルモノマーは、おそらく例えば加水分解又はスルホン化を含んだ適当な処理の後、酸又は塩基と反応して直接の又は間接的に塩を形成することができる。上記したビニルモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートのような、それ自身の不飽和カルボン酸及びエステルを含んでいる。使用されうる他のビニルモノマーとしては、アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン及びスチレンスルホン酸が含まれる。

一方で、本発明は、アノード、カソード、多量の電解液及び上記したタイプの電極隔離板を含んだ電解装置を提供する。好ましくは、前記装置中のカソードは、水酸化ニッケル (II) よりなる。前記装置中のアノードを形成する材質の例としてはカドミウムが含まれる。さらに、アノードは金属水素化物電極がよい。本発明の隔壁板に関する電解装置の他の型としては、鉛-酸電池のような第2電池も含まれる。

他面、本発明は、下記を含んだ高分子シートの製造方法を提供する。

(a) 表面がポリオレフィンでできた繊維から構成された不織布を、酸又は塩基と反応して、直接の又は間接的に塩を形成することのできるビニルモノマーの溶液に浸漬させること。その溶液は、布帛を限制にさらす次の工程において、ほとんど蒸発しないものである。

(b) 一方、布帛を酸系にさらすことでモノマー及び繊維の材質が共重合する原因となるのが制限されている間に、含浸された布帛を紫外線照射にさらすこと

本発明の方法は、モノマーと繊維との間のグラフト共重合を開始する紫外線照射を採用したおかげで、高分子シートが、絶縁的な基盤の上に、素早く、かつ、効率的に製造されるという利点を有する。

本方法の照射工程でほとんど発熱しない溶媒を使用することは、結果的に得られるシートの特徴がそのシートの厚さを通してより均質なものとなるという利点を有することがわかっていて、このように、シートを通過してグラフト反応の程度がより均質であるため、シートを通過してのイオン交換特性が改良される。このことは、布帛の孔における溶媒の保持の結果として保持されるシートの透明性のために、少なくとも部分的に生じさせるということが考えられる。また、適当な溶媒を選択することによって、悪い効果の程度やビニルモノマーの収率の単一重合が低減されうることがわかっていて、

本発明の方法において使用される適切な溶媒は、一般的に紫外線の照射に対して透過性を有し、照射にさらされたときに抽出されうる原子は存在しない。また、高い特定の熱容量及び高い附着的な酸化熱を有する。さらに、腐蝕性の繊維の素材と悪く反応しない。好ましい溶媒は約50℃以上の沸点を有し、より好ましくは70℃以上である。また、溶媒の沸点は、本方法の照射工程の途中でフィルムがダメージを受ける温度よりも高くないことが望ましい。例えば、選択される溶媒の沸点は、繊維素材が溶融したり軟化したりする温度よりも低いものが望ましい。特に、好ましい溶媒は、潜在的な酸化熱が約1000 J、g<sup>-1</sup>以上のものであり、より好ましくは約1500 J、g<sup>-1</sup>以上であり、さらにより好ましくは、約2000 J、g<sup>-1</sup>以上である。しかも／あるいは、特定の熱容量は、2.0 J、g<sup>-1</sup>、K<sup>-1</sup>、以上であるのが望ましく、より望ましくは3.0 J、g<sup>-1</sup>、K<sup>-1</sup>、以上であり、さらにより望ましくは4.0 J、g<sup>-1</sup>、K<sup>-1</sup>、以上である。特定の熱容量の値、あるいは潜在的な酸化熱の値がこれらの範囲に入る場合には、

ることである。例えば、布帛繊維のポリプロピレンから水素原子を抽出することにより、高分子ラジカルを形成することである。そのような抽出が促進されることにより、高分子ラジカルは、溶液中のモノマーと関係しあうのだが、グラフト重合された枝の形成を開始することができる。布帛繊維のポリプロピレンから原子が抽出された場合、活性化されたポリプロピレン分子が、他のポリプロピレン分子と反応し、その結果布帛のポリプロピレンが架橋するか、あるいは、共重合反応において、ビニルモノマーと反応する。好ましい開始剤の例としては、ベンゾフェノンが挙げられる。開始剤に対するビニルモノマーのモル比は、好ましくは少なくとも約50以上であり、より好ましくは少なくとも約100以上であり、特に、少なくとも約175以上であるのが望ましい。また、モル比は、約1500以下が好ましく、より好ましくは約1000以下であり、特に約500以下であるのが好ましく、さらにまた、約350以下であるのが好ましい。例えば、前記モル比は、約200であるのがよい。

含浸溶媒は、ビニルモノマーの単一重合が抑制される化合物を含んでいるのがよい。適切な抑制剤の例としては、反応媒体に溶けうる鉄(II)及び銅(II)の塩が含まれる。水溶性の媒体に対して好ましい素材としては、硫酸鉄(II)が挙げられる。しかしながら、抑制剤の必要性は、例えば、ヒートシンクとして活動する能力の結果として、単一重合反応の速度及び程度を制限することのできるグラフト重合反応に関する適当な溶媒を選択することにより回避される。このことは、シート中の混合物の量を最小限に止める要請がある場合に有効である。含浸溶媒は、溶媒を不織布に充分に含浸させることを確実にする界面活性剤のような反応媒体を評価するための付加的な化合物や、溶液の均質性を確保するための適当な溶媒の混合物等を含みうる。

本発明の方法における紫外線照射の採用により、経済的に製造され、かつ、絶縁的な基盤の上になった電極基板として、不織布が好適に使用されることが許容される。傳統的に照射工程が行われるために、含浸された布帛に対し充分なエネルギーが供給されうること、そして、そのような工程において発生した熱は、ヒ

充分な程度高熱しくなくとも、反応中の溶媒が熱を消費させる能力を有し、その結果上記の有益性が得られるという利点を有する。特に重大なさらなる利点は、ビニルモノマーの単一重合反応による製造物の形成が制限され、そして、そのように形成された製造物が、シートに堆積されるよりもむしろ溶液中に保持されるということである。このことにより、製造物は、洗浄によりシートから素早く除去されるのが許容される。ある特定の分野においてシートが使用された場合には、抑制剤を使用することなく、汚染の問題が起こる単一重合製造物の形成の制御を達成することができる。

水は特に望ましい溶媒である。

重合反応が開始される紫外線照射は、含浸させた布帛を、例えば、ほんの15秒間だけ、あるいは5又は10秒間だけさらすだけでおとろくは素早く完了する。反応後の布帛は、充分な量のグラフト反応したモノマーを含有していることがわかっていて、そのことは、ある特定の電解質溶液中において見出されるような水溶液によって、布帛を含水可能にするには充分たりうる。このことは、含浸された布帛又はモノマー溶液にさらされる前の布帛のいずれかに対し、例えば電子顕微鏡を用いることによって、グラフト共重合反応が開始されるという箇所と対比される。このときの反応時間は長く、必要な程度のグラフト反応をさせるには、50分も要する。そして、この程度の反応時間の後でさえ、グラフト反応の程度は多くの応用分野においてあまりにも少なすぎる。それゆえ、そのような先行技術は、本発明の方法において絶縁的な加工をするには適さない。

含浸させた布帛を酸系にさらすことが制限されうるといふ技術は、例えば、不活性雰囲気中で紫外線照射を実行することを含んでいる。例えば、アルゴンあるいは窒素雰囲気中である。あるいは、酸系を通過しない素材のシート間に含浸された布帛をシールすることである。しかし、共重合反応を開始させるには、適当な濃度の紫外線照射に対しシートは透過性を有する必要がある。

含浸溶媒は、重合反応開始剤を含んでいることが好ましい。好ましくは、開始剤は、反応素材の1つから1つの原子種を抽出することにより、反応を開始させ

ートシンク化合物として適当な溶媒が採用されることにより、制御されうることがわかっていて、

#### イオン交換能力の測定

約0.5 gの綿のサンプルが、60℃の1.0 Mの塩酸中に2時間浸漬されることにより、酸(H<sup>+</sup>)の形態に転換される。そのサンプルは、洗浄水のpHがおおよそ6~7の範囲になるまで、蒸留水で洗浄される。サンプルは、その後、100℃で一定の重量(W<sub>i</sub>)に保持される。

乾燥したサンプルは、100 mlのポリエチレン製の容器に入れられ、約0.1 Mの水酸化カリウムが10 mlだけ正確に加えらる。サンプルを充分に浸すために、蒸留水が付加的に添加されてもよい。さらに、100 mlの水酸化カリウムが第2のポリエチレン製の容器に入れられ、サンプルの入られた容器に対し、同量の蒸留水が加えられる。両方の容器は、60℃で少なくとも2時間貯蔵される。

冷却が許容された後、各容器の中身はガラス製の三角フラスコに移される。そして、各々の中の水酸化カリウムの量は、0.1 Mの塩酸により、フェノールフタレイン指示薬を用いることにより標準滴定にて決定される。

乾燥した酸(H<sup>+</sup>)の形態にある綿のイオン交換能力は、グラム当たりのミリ当量で測定され、下記式に従って計算される。

$$IEC = (V_1 - V_2) / 10W$$

ここで、V<sub>1</sub>は、サンプルの入った容器からのHClの滴定値であり、V<sub>2</sub>は、サンプルの入っていない容器からのHClの滴定値である。そして、Wは酸(H<sup>+</sup>)の形態にある綿の重量である。

ポリプロピレンの不織布からなる電極基板の製造例は、以下に記されている。

#### 例1

##### 電極板の製造

繊維径が5~10 μmの熱的に無制限に結合された単一化合物のポリプロピレ

特表平6-509208 (5)

繊維よりなるポリプロピレンの不織布は、名目上の厚さは230 $\mu$ mであり、重量は約40 g $\cdot$ m<sup>-2</sup>であった。

12 cm $\times$ 12 cmの寸法を有する布片は、下記の構成よりなる溶液中に浸漬されることによって含浸された(単位は重量%)。

アクリル酸	20.0%
ベンゾフェノン	0.5%
硫酸鉄(II)	0.1%
界面活性剤(Lutensol ON 70) (訳注:商品名)	0.5%
メトキシエタノール	12.5%
水	66.4%

含浸された布片は、投機的に明確なポリエステルフィルム(厚さ15 $\mu$ m)の2つの層の間に配置された。ラミネートは、空気や過度の溶液を構成層間から追いつくべく一対のニッローラーを通過した。

ラミネートは、物理的に支持されるようにポリエチレン袋に入れられ、その袋はシールされた。シールされた袋は、その後0.3 m $\cdot$ min<sup>-1</sup>の速度で(シートの素材が約20秒間照射されるように)互いに平行に配置された2つの中圧水銀蒸気ランプ間を通過した。各ランプは120 W $\cdot$ cm<sup>-1</sup>の出力を有し、10 cm幅の平行光線を放った。各ランプと含浸された布片との間の距離は8.5 cmであった。

照射の後において、布片は、袋及びポリエステルフィルムの層から除去された。そして、それはその後、水中で洗浄され、次にメタノール中で洗浄され、未反応化合物や、形成された単一重合したアクリル酸が除去された。布片はその後80℃での5重量%の水酸化カリウム中で2日間処理され、最終的な少量の単一重合したアクリル酸が除去された。布片はその後、最終的に水で洗浄され、105℃で30分間乾燥された。

#### 隔離板素材の特性

グラフト反応した隔離板素材の特性が、以下に記されている。そして、下記の

0 $\mu$ mで、重量が60 g $\cdot$ m<sup>-2</sup>のものが採択された。布片は、その厚さを約200 $\mu$ mにすべくカレンダーがけが施された。

ロール状の布片の帯は、窒素雰囲気中の室内に位置された周囲に布を有するローラーを通過することによって下記の構成を有する溶液(重量%)に含浸された。そのため、前記布片は、溶液中を通過した。

アクリル酸	30.0%
ベンゾフェノン	0.25%
界面活性剤(Lutensol ON 70) (訳注:商品名)	0.5%
水	69.25%

含浸された布片は、未だ窒素雰囲気中において、1.0 m $\cdot$ min<sup>-1</sup>の速度で(シートの素材が約60秒間照射されるように)その室の各側面において、互いに平行に配置された2つの中圧水銀蒸気ランプ間を通過した。その時点では室の壁は液晶状態でできていた。各ランプは120 W $\cdot$ cm<sup>-1</sup>の出力を有し、10 cm幅の平行光線を放った。

布片は、その後脱イオン化水中で洗浄され、未反応化合物が除去され、95℃のエアオーブン中で2分間乾燥された。

#### 隔離板素材の特性

グラフト反応した隔離板素材の特性が、以下に記されている。そして、下記の開始素材たるポリプロピレン布片の特性と比較されている。

	グラフト反応前	グラフト反応後
イオン交換能力(meq $\cdot$ g <sup>-1</sup> )	0	0.48
ゲル分率率(%)	0	33
(ASTM D2765-84)		
機械方向の引張強度(N $\cdot$ m <sup>-1</sup> )	3140 $\pm$ 50	3660 $\pm$ 175
(ASTM D882)		
機械方向の伸度(%)	93 $\pm$ 0	78 $\pm$ 9
(ASTM D882)		

開始素材たるポリプロピレン布片の特性と比較されている。

	グラフト反応前	グラフト反応後
イオン交換能力(meq $\cdot$ g <sup>-1</sup> )	0	1.0
ゲル分率率(%)	0	80
(ASTM D2765-84)		
機械方向の引張強度(N $\cdot$ m <sup>-1</sup> )	2400 $\pm$ 17	2860 $\pm$ 175
(ASTM D882)		
機械方向の伸度(%)	72 $\pm$ 10	63.5 $\pm$ 10
(ASTM D882)		
電解液移動速度(時間)	60秒600秒	60秒600秒
(30重量% KOH) (DIN 53924-78) (mm)	0 0	30 70
電解液吸収(%)	含浸せず	184
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		
電気抵抗(オーム $\cdot$ cm <sup>2</sup> )	含浸せず	0.042
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		

上述の特性は、アクリル酸がポリプロピレン布片素材にグラフト反応したことにより、布片は含浸可能となり、そのため、水溶性の電解質を含む電解液層中において使用するのに好適となったことを示している。

さらなるテストにおいては、隔離板は、40重量%の水酸化カリウム中に71℃で2日間貯蔵された。そして、上述された特性についてはほぼ変化はなかった。このことは、ポリプロピレン不織布のグラフト反応により付与された含浸性は、永久的であることを示している。

#### 例2

##### 隔離板の製造

熱的に無制限に結合された単一化合物の、繊維径が5 $\sim$ 10 $\mu$ mの範囲内にあるポリプロピレン繊維よりなるポリプロピレンの不織布は、名目上の厚さが33

電解液移動速度(時間)	60秒600秒	60秒600秒
(30重量% KOH) (DIN 53924-78) (mm)	0 0	30 70
電解液吸収(%)	含浸せず	350
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		
電気抵抗(オーム $\cdot$ cm <sup>2</sup> )	含浸せず	0.070
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		

#### 例3

ポリプロピレン/ポリエチレンの複合繊維よりなる不織布(厚さ145 $\mu$ m、基本重量60 g $\cdot$ m<sup>-2</sup>)が、上記例2で記した装置を用いることにより、下記の構成を有する溶液に含浸された。

アクリル酸	30.0%
ベンゾフェノン	0.5%
界面活性剤(Lutensol ON 70) (訳注:商品名)	0.5%
水	69.0%

グラフト反応した隔離板素材の特性が、以下に記されている。そして、下記の開始素材たるポリプロピレン布片の特性と比較されている。

	グラフト反応前	グラフト反応後
イオン交換能力(meq $\cdot$ g <sup>-1</sup> )	0	0.587
ゲル分率率(%)	0	45.7
(ASTM D2765-84)		
機械方向の引張強度(N $\cdot$ m <sup>-1</sup> )	3512 $\pm$ 100	4706 $\pm$ 75
(ASTM D882)		
機械方向の伸度(%)	27.6 $\pm$ 3.9	26.9 $\pm$ 1
(ASTM D882)		
電解液移動速度(時間)	60秒600秒	60秒600秒
(30重量% KOH) (DIN 53924-78) (mm)	0 0	25 60

電解液吸収 (%) 含浸せず 100  
(AD 44730) 米国エアフォースマニュアル)  
電気抵抗 (オーム  $\text{cm}^2$ ) 含浸せず 0.050  
(AD 44730) 米国エアフォースマニュアル)

図4

AAサイズの商業的に入手可能なニッケル金属の水素化物 (ミッシュネタル電極) 電池が分解され、その隔離板が上記例2の方法により製造されたものに置換された。電極に対し、電気の接続がなされ、改造された電池の成分が、オリジナルの電池のそれとはほぼ同等の寸法を有するコンテナ中に配置された。通風の30%の水酸化カリウム電解液が、電池の成分に加えられ、電池はエポキシ樹脂接着剤でシールされた。

電池は、C/20の速度で (20時間の充電で20時間の放電で1サイクルとすることを示す) 充電放電が繰り返され、放電時には1.0Vの遮断電圧まで700mAの電流を供給できることがわかった。

特許庁長官 殿

1. 特許出願の表示

PCT/GB92/01245

2. 発明の名称

高分子シート

3. 特許出願人

住 所 イギリス国  
エスエス2 6イーゼット  
ウィルトシャー  
スウィンドン  
ブランブル ロード  
テクノ トレーディング エステイト 番地なし  
名 称 サイマット リミテッド  
国 籍 イギリス国

4. 代理人

住 所 〒500 岐阜市大宮町2丁目12番地の1  
TEL<0582>65-1810 (代表)  
ファックス専用<0582>66-1339  
氏 名 6875 弁理士 恩 田 博 宣

5. 補正書の提出年月日

1993年9月15日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し (翻訳文)

1 通



1. 繊維表面と、酸又は塩基と反応して塩を直接的又は間接的に形成しうるビニルモノマーとの間でグラフト重合反応により、自身に結合した基を有し、表面が如接したポリオレフィン繊維でできた布帛を備えてなる高分子シートであって、

当該シートのイオン交換能力 (IEC meq.  $\text{g}^{-1}$ ) 及びゲル分率 (G %) は、下記式を満足することを特徴とする高分子シート。

$$IEC \geq 0.002G + 0.05$$

2. 前記繊維表面の素材は、ポリプロピレンである請求項1に記載されたシート

3. 前記繊維の素材は、いくらかの繊維の少なくとも太さを通じては均質である請求項1又は2に記載されたシート。

4. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエステルを含む請求項1〜3のいずれかに記載されたシート。

5. 前記繊維の太さは、30  $\mu\text{m}$  よりも小さく、好ましくは10  $\mu\text{m}$  よりも小さい請求項1〜4のいずれかに記載されたシート。

6. アノード、カソード、多量の電解液及び請求項1〜5のいずれかに記載されたシートにより構成された電極隔離板を備えた電解装置。

7. 前記カソードは、水酸化ニッケル (II) を含み、前記アノードは、カドミウム又は金属水素化物電極を含む請求項6に記載された装置。

8. 前記装置は、鉛-酸電池である請求項8に記載された装置。

9. 下記 (a)、(b) の工程を含む高分子シートの製造方法。

(a) 表面がポリオレフィンでできた繊維から構成された不織布を、酸又は塩基と反応して、直接的又は間接的に塩を形成することのできるビニルモノマーの溶液に含浸させる工程。但し、当該溶液は、紫外線照射に対して透過性を有するものであり、布帛を原料にさす次の工程において、ほとんど蒸発しないものである。

(b) 布帛を酸液にさすことでモノマー及び繊維の材質が共重合する原因となるのが制限されている間に、含浸された布帛を紫外線照射にさす工程。

10. 前記溶液は水を含む請求項9に記載された方法。

11. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエステルを含む請求項9又は10に記載された方法。

12. 前記方法は、数次的に行われる請求項9〜11のいずれかに記載された方法。

13. 前記含浸溶液は、前記モノマーの単一重合を抑止する成分を含有している請求項9〜12のいずれかに記載された方法。

14. 繊維の太さは30  $\mu\text{m}$  以下であり、好ましくは10  $\mu\text{m}$  以下である請求項9〜13のいずれかに記載された方法。



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 1 M 10/06		Z 7141-4K	
10/24		7141-4K	
10/30		Z 7141-4K	
// D 0 6 M 101:20			

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE, US

(72)発明者 クック、ジョン アンソニー  
イギリス国 エスエヌ7 7イーエヌ フ  
ァリングドン オーチャード ヒル ビー  
チ クローズ 18

(72)発明者 ガーガン、ケネス  
イギリス国 エスエヌ1 5デーユー ス  
ウィンドン テオボールド ストリート  
16



【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)8月12日

【公表番号】特表平6-509208

【公表日】平成6年(1994)10月13日

【年通号数】

【出願番号】特願平5-502106

【国際特許分類第6版】

H01M 2/16

B01J 47/12

D04H 1/54

D06M 14/28

H01M 10/06

10/24

10/30

// D06M 101:20

【F I】

H01M 2/16 G 9351-4K

B01J 47/12 G 9538-4D

D04H 1/54 C 7633-3B

D06M 14/28 7633-3B

H01M 10/06 Z 7141-4K

10/24 7141-4K

10/30 Z 7141-4K

D06M 14/28 7633-3B

特許手続補正書

平成 6 年 2 月 7 日

特許庁長官 森 井 伸 光 殿

1. 事件の表示

特許庁長官 森 井 伸 光 殿  
平成5年特許第502106号

2. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住 所 イギリス国 マンチェスター 6 イーゼット ウィルミッシュ  
(起 訴) スウィンドン プランブル コード テクノ トレーディング  
エステイト 株式会社  
氏 名 サイファット リミテッド  
(名 義) 代表者 アール、ダブリュー、シングルトン  
関 係 イギリス国

3. 代 理 人

住 所 〒500 岐阜市大宮町2丁目12番地の1  
TEL 058 (265) -1810 (代表)  
ファックス専用 058 (266) -1939  
氏 名 6875 丹野 孝 昭 氏

4. 補正の対象

(1) 請求の範囲

5. 補正の内容

(1) 請求の範囲の記載を別紙のとおり補正する。

「請求の範囲」

1. 表面が架橋されたポリオレフィンからなる繊維から形成された布帛を含む  
高分下シートであって、前記繊維の少なくとも40重量%の表面は、ポリプロピ  
レンからなり、前記表面は、同繊維表面と、間あるいは繊維との反応によって直  
接的あるいは間接的に橋を形成し得るビニルモノマーとのグラフト重合反応によ  
りその表面に結合した基を有し、それにより、反応生成物がイオン交換材料とし  
て機能し、同シートのイオン交換能力 (IEC meq/g) 及び架橋したシ  
ート材料のゲル分率 (G%) は、以下の式を満たし、

$$IEC \geq 0.0025 + G.05$$

前記表面は、前記布帛がビニルモノマーの含液溶液を含んだ状態で、紫外線  
照射によって前記グラフト重合反応を開始することによって形成される高分下シ  
ート。

2. 前記シートの機械方向の引張強度は、(a) グラフト重合反応前の布帛の  
引張強度より大きく、あるいは (b) 40重量%の水酸化ナトリウム中に1日、2  
1日間保管されることによってほとんど影響を受けず、あるいは (a) 及び (b)  
の両方の状態である、請求項1に記載のシート。

3. 前記繊維の全ての表面の素材は、ポリプロピレンからなる請求項1あるい  
は2に記載のシート。

4. 前記繊維の素材は、繊維の少なくとも一部の木質全体にわたってほぼ均一  
である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のシート。

5. 前記ビニルモノマーは、エチレン不飽和カルボン酸あるいはそのエステル  
からなる請求項1乃至4のいずれか1項に記載のシート。

6. 前記繊維の太さは30μmより小さく、好ましくは10μmより小さい  
請求項1乃至5のいずれか1項に記載のシート。

7. アノード、カソード、所定量の電解液及び請求項1乃至6のいずれか1項  
に記載のシートによって構成された電極面電極を備えた電解装置。

8. 前記カソードは、水酸化ニッケル (Ni) を含み、前記アノードは、カド  
ミウムあるいは金属水素化物電極を含む請求項1に記載の装置。

9. 前記装置は、鉛-鉛酸電池である請求項7に記載の装置。

10. (a) 表面がポリオレフィンからなる繊維から形成された不織布を、酸  
あるいは塩基と反応して、前記表面あるいは間接的に橋を形成し得るビニルモノ  
マー溶液に含浸させる工程と、それにより反応生成物がイオン交換材料として機能  
することと、前記繊維が、同布帛を同時にさらす次の工程においてほとんど蒸発  
しないものであることと、

(b) 布帛がビニルモノマーの含液溶液を含んだ状態で、かつ同布帛が酸液にさら  
されることを最小限に抑えた状態にて、含浸された布帛を紫外線照射にさらし  
て、モノマー及び繊維素材の共重合を引き起こす工程とを備える高分子シートの  
製造方法。

11. 前記装置は水を含有請求項10に記載の方法。

12. 前記ビニルモノマーは、エチレン不飽和カルボン酸又はそのエステルを  
含む請求項11あるいは11に記載の方法。

13. 前記含液溶液は、前記モノマーの重合反応を抑制する成分を含有してい  
る請求項10乃至12のいずれか1項に記載の方法。

14. 前記布帛の厚さを減少させるために、同布帛をカレンダー掛けする工程  
を含む請求項10乃至13のいずれか1項に記載の方法。」